



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Masaki TANI et al.

Attorney Docket Number: 101175-00040

Application Number: 10/721,505

Confirmation Number: 7511

Filed: November 26, 2003

Group Art Unit: 1746

For: METHOD FOR PRODUCING MEMBRANE-ELECTRODE STRUCTURE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Date: April 19, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Number 2003-371048 filed on October 30, 2003
Japanese Patent Application Number 2003-371049 filed on October 30, 2003
Japanese Patent Application Number 2003-371836 filed on October 31, 2003

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account Number 01-2300.

Respectfully submitted,

Charles M. Marmelstein
Registration Number 25,895

Customer Number 004372
ARENT FOX PLLC
1050 Connecticut Avenue, NW
Suite 400
Washington, DC 20036-5339
Telephone: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

CMM:vmh

Enclosures: Priority Documents (3)



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 30, 2003

Application Number: Patent Application No. 2003-371048
[ST.10/C]: [JP2003-371048]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO., LTD.

December 1, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo IMAI

Certificated No. 2003 - 3099166

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-371048
Application Number:

[ST: 10/C]: [JP 2003-371048]

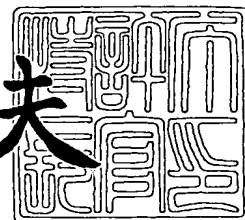
出願人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):



2003年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3099166

【書類名】 特許願
【整理番号】 PSF70871HT
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 田中 一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 濱 雄一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 矢野 順一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077805
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077665
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 剛宏
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-347580
 【出願日】 平成14年11月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015174
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9711295

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、
触媒を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、多孔性の電極触媒層を形成する工程と、

該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程と、

該シート状支持体を剥離した後、各電極触媒層の上に拡散層を積層して、加熱下に加圧することにより、該高分子電解質膜と、該電極触媒層と、該拡散層とを接合して一体化する工程とを備える膜-電極構造体の製造方法において、

前記電極触媒層は、溶媒の含有量が該電極触媒層全体の 20 重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記高分子電解質膜に熱転写して接合することを特徴とする膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記熱転写は、1～5 MPa の範囲の圧力で行うことを特徴とする請求項 1 記載の膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記触媒ペーストは、表面が水に対して 55～105° の範囲の接触角を備える前記シート状支持体上に塗布することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 4】

各電極触媒層の上に前記拡散層を積層して、加熱下に加圧する際に、該加圧は、0.5～4 MPa の範囲の圧力で行うことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の膜-電極構造体の製造方法。

【請求項 5】

スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、
触媒を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、多孔性の電極触媒層を形成する工程と、

該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程と、

該シート状支持体を剥離した後、各電極触媒層の上に拡散層を積層して、加熱下に加圧することにより、該高分子電解質膜と、該電極触媒層と、該拡散層とを接合して一体化する工程とを備え、

前記電極触媒層は、溶媒の含有量が該電極触媒層全体の 20 重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記高分子電解質膜に熱転写して接合する製造方法により得られた膜-電極構造体を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】

スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、
触媒を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、多孔性の電極触媒層を形成する工程と、

該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程と、

該シート状支持体を剥離した後、各電極触媒層の上に拡散層を積層して、加熱下に加圧することにより、該高分子電解質膜と、該電極触媒層と、該拡散層とを接合して一体化する工程とを備え、

前記電極触媒層は、溶媒の含有量が該電極触媒層全体の 20 重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記高分子電解質膜に熱転写して接合する製造方法により得られた膜-電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする電気機器。

【請求項 7】

スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、

触媒を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、多孔性の電極触媒層を形成する工程と、

該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程と、

該シート状支持体を剥離した後、各電極触媒層の上に拡散層を積層して、加熱下に加圧することにより、該高分子電解質膜と、該電極触媒層と、該拡散層とを接合して一体化する工程とを備え、

前記電極触媒層は、溶媒の含有量が該電極触媒層全体の20重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記高分子電解質膜に熱転写して接合する製造方法により得られた膜-電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする輸送用機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】膜－電極構造体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜－電極構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】

従来、前記電極構造体は、例えば次のようにして製造されている。まず、高分子電解質溶液から、キャスト法により高分子電解質膜を形成する。一方、触媒粒子と、炭素繊維等の孔部形成材料とを、高分子電解質の有機溶媒溶液に分散させて得られた触媒ペーストを、フッ素樹脂積層系離型フィルム等のシート状支持体上に塗布することにより、電極触媒層を形成する。

【0006】

次に、前記高分子電解質膜の両面を前記電極触媒層で挟持して、前記電極触媒層を、前記シート状支持体側から、前記高分子電解質膜側に熱転写する。そして、前記電極触媒層の両側に接合された電極触媒層を、多孔質体からなる拡散層で挟持してホットプレスすることにより、各電極触媒層に前記拡散層が接合され、電極構造体を形成する（例えば特許文献1参照。）。

【0007】

前記電極構造体において、前記電極触媒層は前記炭素繊維等の孔部形成材料を含む触媒ペーストにより形成されるので、該触媒ペーストの乾燥後、該炭素繊維間の間隙を孔部とする多孔質体となっている。そこで、各電極触媒層は、前記拡散層を介して導入される還元性ガスまたは酸化性ガスを、層内で十分に拡散させることができる。また、酸素極側では、電気化学反応により生成した水の排出を容易に行うことができる。

【0008】

ところで、前記高分子電解質膜がスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、前記電極触媒層に含まれる高分子電解質がパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物で

ある場合、該高分子電解質膜と該電極触媒層との間で十分な密着性を得るためには、前記シート状支持体側から該高分子電解質膜側への該電極触媒層の熱転写を高温高压下に行う必要がある。

【0009】

しかしながら、前記熱転写を高温高压下に行うと、前記電極触媒層では前記炭素繊維等の孔部形成材料が必要以上に圧縮されて所定の孔部を形成できず、十分なガス拡散性を確保することができないことがある。また、前記電極触媒層に所定の孔部が形成できないと、酸素極側で生成した水が滞留し、濃度過電圧が高くなるという不都合がある。

【特許文献1】特許第3182265号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、かかる不都合を解消して、高分子電解質膜がスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、電極触媒層に含まれる高分子電解質がパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物である場合に、十分なガス拡散性を備える電極触媒層を形成することができる膜-電極製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

かかる目的を達成するために、本発明の膜-電極製造方法は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーの溶液から高分子電解質膜を形成する工程と、触媒を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストをシート状支持体上に塗布し、乾燥させて、多孔性の電極触媒層を形成する工程と、該高分子電解質膜の両面に該電極触媒層を熱転写して接合する工程と、該シート状支持体を剥離した後、各電極触媒層の上に拡散層を積層して、加熱下に加圧することにより、該高分子電解質膜と、該電極触媒層と、該拡散層とを接合して一体化する工程とを備える膜-電極構造体の製造方法において、前記電極触媒層は、溶媒の含有量が該電極触媒層全体の20重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記高分子電解質膜に熱転写して接合することを特徴とする。

【0012】

本発明の製造方法によれば、前記電極触媒層の溶媒の含有量が、該電極触媒層全体の20重量%以下の範囲になるまで乾燥した後、前記熱転写を行うことにより、該熱転写を従来に比較して低圧で行うことができる。この結果、前記電極触媒層では前記孔部形成材料が必要以上に圧縮されることがないので所定の孔部を形成して、十分なガス拡散性を確保することができ、しかも前記高分子電解質膜と前記電極触媒層との間で十分な密着性を得ることができる。

【0013】

前記熱転写は、例えば、1～5 MPaの範囲の圧力で行う。前記圧力が、1 MPa未満では、前記高分子電解質膜と前記電極触媒層との間で十分な密着性を得ることができないことがある。また、前記圧力が、5 MPaを超えると前記孔部形成材料が圧縮されて、所定の孔部を形成できないことがある。

【0014】

前記触媒ペーストは、表面が水に対して55～105°の範囲の接触角を備える前記シート状支持体上に塗布する。前記シート状支持体表面の接触角が水に対して55°未満であるときには、前記電極触媒層を前記熱転写により前記高分子電解質膜側に転写することが難しい。また、前記シート状支持体表面の接触角が水に対して105°を超えるとときには、該シート状支持体に前記触媒ペーストを塗布することが難しく、前記電極触媒層を均一に形成できないことがある。

【0015】

また、各電極触媒層の上に前記拡散層を積層して、加熱下に加圧する際に、該加圧は、0.5～4 MPaの範囲の圧力で行う。前記圧力が0.5 MPaより低いと、前記高分子

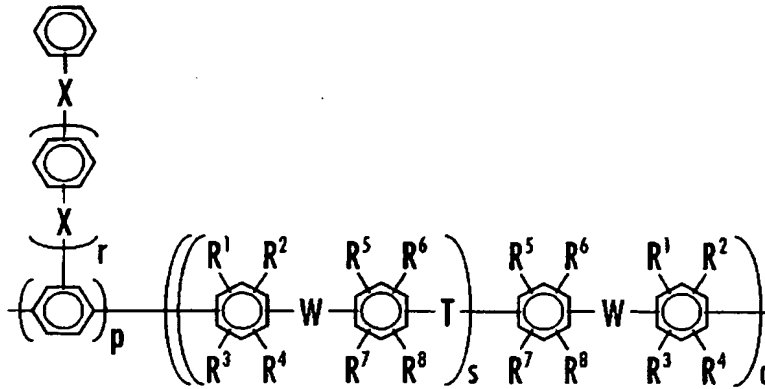
電解質膜と、前記電極触媒層と、前記拡散層とを接合することができないことがある。また、前記圧力が 4 MPa より高いと該拡散層の層内剥離が発生したり、前記電極触媒層に形成された孔部が圧縮されて潰されることがある。

【0016】

尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン系ポリマー」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

【0017】

【化1】

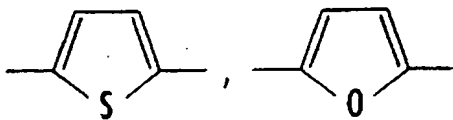


(式中、 $-X-$ は単結合、または2価の有機基であり、 $-W-$ は2価の電子吸引性基であり、 $-T-$ は2価の有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 p は0.5～100であり、 q は99.5～0であり、 r は0～10の整数であり、 s は1～100の整数である)

前記2価の有機基としては、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CF_2)_p-$ (p は1～10の整数)、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の電子吸引性基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 等の基、さらに次式で表される電子供与性基等を挙げることができる。

【0018】

【化2】



また、前記2価の電子吸引性基としては、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CF_2)_p-$ (p は1～10の整数)、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の基を挙げることができる。

【0019】

また、本発明は、前記製造方法により得られた膜-電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池にもある。本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電気機器の電源、バックアップ電源等として用いることができる。また、本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、自動車、潜水艦等の船舶等の輸送用機器の動力等としても用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の膜-電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図であり、図2は

接触角の定義を説明する図である。

【0021】

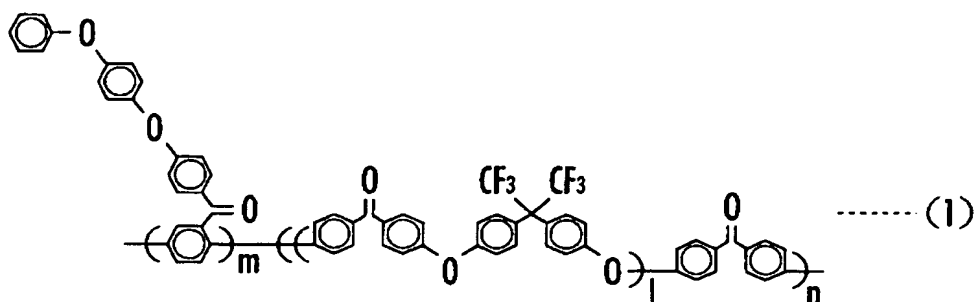
また、図3は電極触媒層中の溶媒含有量に対する高分子電解質膜と電極触媒層との密着性を示すグラフ、図4はシート状支持体表面の接触角に対する高分子電解質膜と電極触媒層との密着性を示すグラフ、図5は各電極触媒層の上に拡散層を積層して加熱下に加圧する際の圧力に対する拡散層の層内剥離の関係を示すグラフ、図6は各電極触媒層の上に拡散層を積層して加熱下に加圧する際の圧力に対する拡散層の抵抗と、差圧との関係を示すグラフである。

【0022】

本実施形態の製造方法では、まず、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製する。前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、例えば、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーに濃硫酸を加えて、例えばイオン交換容量が1.8 meq/gとなるようにスルホン化することにより調製することができる。

【0023】

【化3】



式(1)において、 $m:n = 0.5 \sim 100:99.5 \sim 0$ であり、 l は1以上の整数である。

【0024】

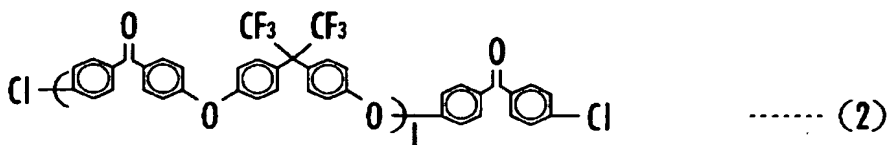
式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーは、例えば、次のようにして調製することができる。まず、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF)67.3重量部、4,4'-ジクロロベンゾフェノン53.5重量部、炭酸カリウム34.6重量部を、N,N-ジメチルアセトアミドとトルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させる。反応により生成する水をトルエンと共沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に150℃まで上げてトルエンを除去する。150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-ジクロロベンゾフェノン3.3重量部を加え、さらに5時間反応させる。

【0025】

得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入する。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフランに溶解する。これをメタノールで再沈殿することにより、次式(2)で表されるオリゴマーが得られる。前述のようにして得られる式(2)のオリゴマーでは、 l の平均値は、例えば、18.9である。

【0026】

【化4】



次に、式(2)で表されるオリゴマー 28.4 重量部、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 29.2 重量部、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 1.37 重量部、ヨウ化ナトリウム 1.36 重量部、トリフェニルホスフィン 7.34 重量部、亜鉛末 11.0 重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換する。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌下に4時間重合を行う。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収する。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解する。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥することにより、式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーが得られる。

【0027】

式(1)で表されるポリアリーレン系ポリマーのスルホン化は、例えば、該ポリアリーレン系ポリマーに96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行うことができる。

【0028】

次に、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーをN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製する。そして、前記高分子電解質溶液からキャスト法により成膜し、オープンにて乾燥することにより、図1(a)に示すように、例えば乾燥膜厚35μmの高分子電解質膜1を形成する。

【0029】

次に、カーボンブラック(ファーンズブラック)に白金粒子を、例えばカーボンブラック:白金粒子=1:1の重量比で担持させて触媒粒子を調製する。次に、前記触媒粒子と、孔部形成材料としての炭素繊維(例えば、昭和電工株式会社製VGC F(商品名))とを、イオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュポン社製ナフィオン(商品名))の有機溶媒溶液に、例えば触媒粒子:炭素繊維:イオン導伝性高分子バインダー=1:0.5:1.4の重量比で均一に分散させることにより、第1の触媒ペーストを調製する。

【0030】

次に、図1(b)示のフッ素樹脂積層系離型フィルム(例えば、三菱樹脂株式会社製フロオロージュ(商品名))2上に、前記第1の触媒ペーストを、白金量が例えば0.5mg/cm²となるようにコータにより塗布し、乾燥させて、カソード電極触媒層3aを形成する。フッ素樹脂積層系離型フィルム2の表面の水に対する接触角は55~105°の範囲にある。

【0031】

ここで、前記接触角は、図2に示すように、水滴Pがフッ素樹脂積層系離型フィルム2に接触する点における水滴Pの接線と、フッ素樹脂積層系離型フィルム2の表面とが成す角θとして表される。接触角θは、値が小さいほど、フッ素樹脂積層系離型フィルム2の表面の水に対する親和性が高く、水により濡れやすいことを示す。

【0032】

また、前記乾燥は、乾燥後の電極触媒層3aの溶媒含有量が、電極触媒層3a全体の20重量%以下になるようにする。前記乾燥により形成される電極触媒層3aは、前記炭素繊維を含む第1の触媒ペーストにより形成されているので、該炭素繊維間の間隙を孔部とする多孔質体となっている。

【0033】

次に、カーボンブラック(ファーンズブラック)に白金-ルテニウム合金(例えば白金:ルテニウム=3:2(重量比))を、例えばカーボンブラック:白金-ルテニウム合金=1:1の重量比で担持させて触媒粒子を調製する。次に、前記触媒粒子を、イオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液に、例えば触媒粒子:イオン導伝性高分子バインダー=1:1.6の重量比で均一に分散させることにより、第2の触媒ペーストを調製する。

【0034】

次に、図1 (b) 示のフッ素樹脂積層系離型フィルム2上に、前記第2の触媒ペーストを、触媒量が例えば 0.5 mg/cm^2 となるようにコートにより塗布し、乾燥させて、アノード電極触媒層3bを形成する。前記乾燥は、乾燥後の電極触媒層3bの溶媒含有量が、電極触媒層3b全体の20重量%以下になるようにする。

【0035】

次に、図1 (c) 示のように、高分子電解質膜1を一对の電極触媒層3a, 3bで挟持し、フッ素樹脂積層系離型フィルム2上からホットプレスする。前記ホットプレスは、例えば160℃の温度で、4MPaの範囲の面圧を掛け、15分間行う。この結果、電極触媒層3a, 3bが高分子電解質膜1側に転写され、高分子電解質膜1と接合される。次いで、フッ素樹脂積層系離型フィルム2を剥離すると、図1 (d) 示のように、高分子電解質膜1を一对の電極触媒層3a, 3bで挟持した構造体4が得られる。

【0036】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子とを例えば4:6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、図1 (e) 示のカーボンペーパー5の片面に塗布、乾燥させる。次に、さらにその上に、カーボンブラックと前記炭素繊維とを、前記イオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の有機溶媒溶液に、例えばカーボンブラック:炭素繊維:イオン導伝性高分子バインダー=1:0.5:1の重量比で均一に分散させたスラリーを塗布、乾燥させ、2層構成の下地層6を形成する。この結果、カーボンペーパー5と下地層6とからなる拡散層7が形成される。

【0037】

次に、図1 (f) に示すように、構造体4を一对の下地層6, 6で挟持し、カーボンペーパー5上からホットプレスする。前記ホットプレスは、例えば、120℃の温度で、3MPaの範囲の面圧を掛け、6分間行う。この結果、拡散層7が下地層6を介して電極触媒層3a, 3bに接合された構成を備える膜-電極構造体8が得られる。

【0038】

次に、乾燥後の電極触媒層3a, 3bに含まれる溶媒の量を2~25重量%の範囲で変量して膜-電極構造体8を製造し、各膜-電極構造体8について高分子電解質膜1と電極触媒層3a, 3bとの密着性の指標としての接着率を測定した。前記接着率は、高分子電解質膜1に電極触媒層3a, 3bを熱転写して、フッ素樹脂積層系離型フィルム2を剥離した後、フッ素樹脂積層系離型フィルム2上に残された電極触媒層3a, 3bの面積を画像解析することにより測定した。そして、フッ素樹脂積層系離型フィルム2上に残された電極触媒層3a, 3bの面積を電極触媒層3a, 3bの全面積から差し引くことにより、高分子電解質膜1に接着した電極触媒層3a, 3bの面積を算出し、該面積の電極触媒層3a, 3bの全面積に対する割合を算出した。結果を図3に示す。

【0039】

図3から、乾燥後の電極触媒層3a, 3bに含まれる溶媒の量が20重量%以下であるときには、25重量%の場合よりも接着率が格段に高く、1~5MPaという従来よりも穏和な条件で熱転写を行っても、電解質膜1と電極触媒層3a, 3bとの間で優れた密着性が得られることが明らかである。

【0040】

また、本実施形態の膜-電極構造体8によれば、1~5MPaの範囲の圧力で前記熱転写を行うことができるので、電極触媒層3a, 3bに含まれる前記孔部形成材料としての前記炭素繊維が過度に圧縮されることが無く、電極触媒層3a, 3bに所定の孔部を形成して、ガスの拡散性を確保することができることが明らかである。

【0041】

次に、フッ素樹脂積層系離型フィルム2の表面の水に対する接触角を55~105°の範囲で変量して膜-電極構造体8を製造し、各膜-電極構造体8について接着率を測定した。前記接着率は、図3示の接着率と同一の方法により測定した。結果を図4に示す。

【0042】

図4から、接触角が $55 \sim 105^\circ$ の範囲では、電解質膜1と電極触媒層3a, 3bとの間で優れた密着性が得られることが明らかである。尚、前記接触角は 55° 未満では形成された電極触媒層3a, 3bの高分子電解質膜1側への転写が困難であり、 105° を超えるとフッ素樹脂積層系離型フィルム2に対して各触媒ペーストの塗布が困難になり、いずれの場合にも膜-電極構造体8を製造することができなかった。

【0043】

次に、図1(d)示の構造体4の電極触媒層3a, 3bの上に拡散層7, 7を積層して加熱下に加圧する際に、加圧力を $0.5 \sim 8 \text{ MPa}$ の範囲で変量して膜-電極構造体8を製造し、各膜-電極構造体8についてカーボンペーパー5内の最大剥離量を測定した。前記最大剥離量は、膜-電極構造体8の断面におけるカーボンペーパー5内の剥離距離を電子顕微鏡で観察することにより測定した。結果を図5に示す。

【0044】

図5から、前記加圧力が $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ の範囲では、 4 MPa を超える場合に比較して前記最大剥離量が格段に小さく、電極触媒層3a, 3bと拡散層7, 7とが良好に接合されていることが明らかである。

【0045】

次に、図1(d)示の構造体4の電極触媒層3a, 3bの上に拡散層7, 7を積層して加熱下に加圧する際に、加圧力が拡散層7に与える影響を確認するために拡散層7のみを加圧し、加圧力を $0 \sim 6 \text{ MPa}$ の範囲で変量して拡散層7の抵抗と差圧とを測定した。前記抵抗は、金メッキを施した測定端子で拡散層7を挟持し四端子法にて測定した。また、前記差圧は、空気を流通可能とした一对の導管で拡散層7を挟持し、一方の導管から拡散層7を介して他方の導管に一定量の空気を流通したときの上流と下流との圧力損失を測定することにより算出した。結果を図6に示す。

【0046】

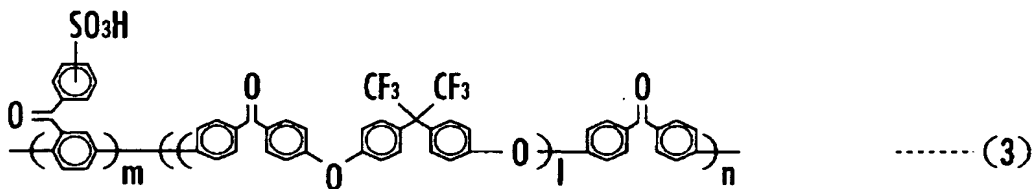
図6から、前記加圧力が $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ の範囲では、前記抵抗、差圧がいずれも小さく、導電性とガス拡散性がいずれも良好であることが明らかである。これに対して、前記加圧力が 0.5 MPa 未満の場合には、 $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ の範囲の場合に比較して抵抗が大きく、導電性が低いことが明らかである。また、前記加圧力が 4 MPa を超える場合には、 $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ の範囲の場合に比較して差圧が大きく、拡散層7中のガス拡散性が不十分になっていることが明らかである。

【0047】

尚、本実施形態では、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとして、前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーのスルホン化物を用いる場合について説明しているが、次式(3)で表されるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーを用いてもよい。

【0048】

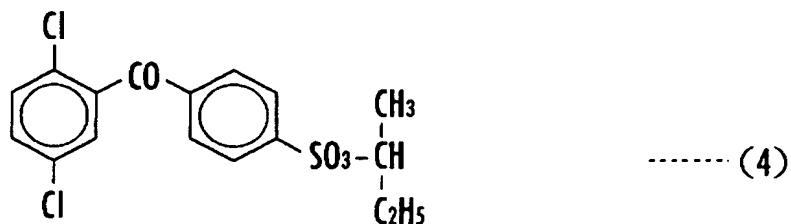
【化5】



式(3)で表される共重合体は、次式(4)で表されるモノマーと、前記式(2)で表されるオリゴマーとを共重合させた後、スルホン酸エステル基($-\text{SO}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$)を加水分解してスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)とすることにより得ることができる。

【0049】

【化 6】



【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】 本発明の膜－電極構造体の製造方法を模式的に示す製造工程図。

【図 2】 接触角の定義を説明する図。

【図 3】 電極触媒層中の溶媒含有量に対する高分子電解質膜と電極触媒層との密着性を示すグラフ。

【図 4】 シート状支持体表面の接触角に対する高分子電解質膜と電極触媒層との密着性を示すグラフ。

【図 5】 各電極触媒層の上に拡散層を積層して加熱下に加圧する際の圧力に対する拡散層の層内剥離の関係を示すグラフ。

【図 6】 各電極触媒層の上に拡散層を積層して加熱下に加圧する際の圧力に対する拡散層の抵抗と、差圧との関係を示すグラフ。

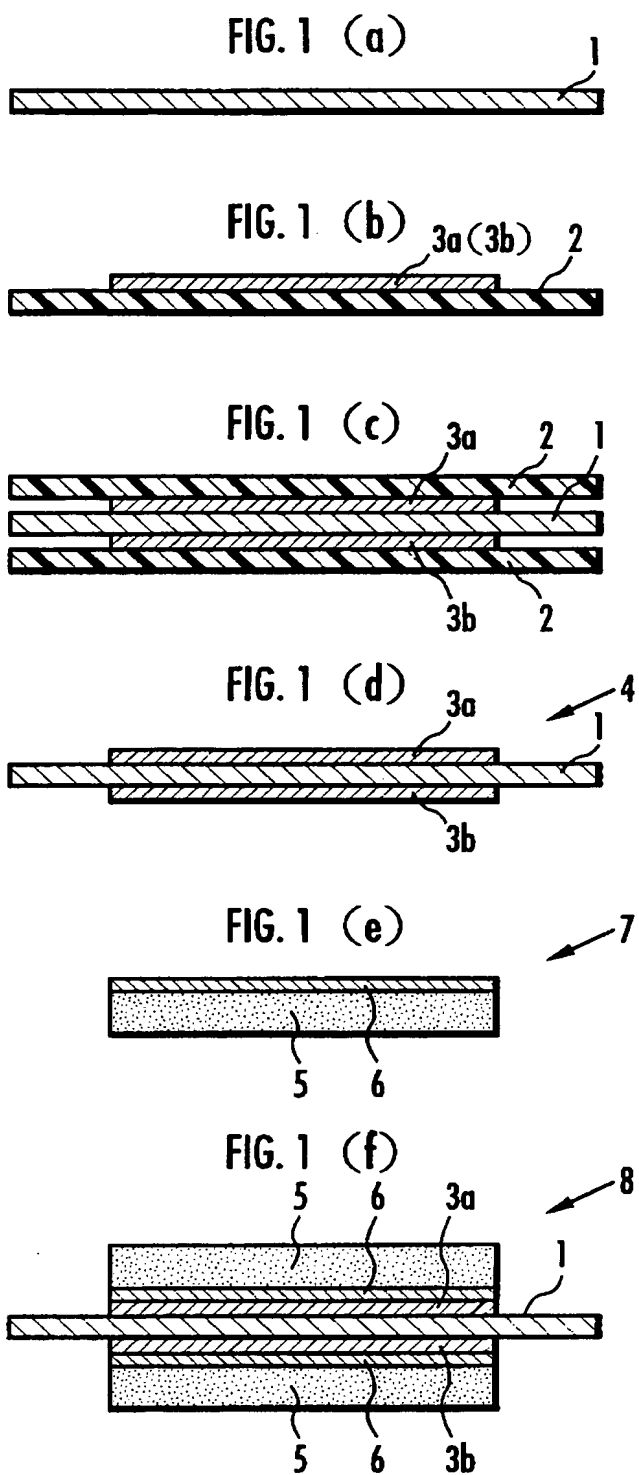
【符号の説明】

【0051】

1…高分子電解質膜、 2…シート状支持体、 3 a, 3 b…電極触媒層、 7…拡散層、 8…膜－電極構造体。

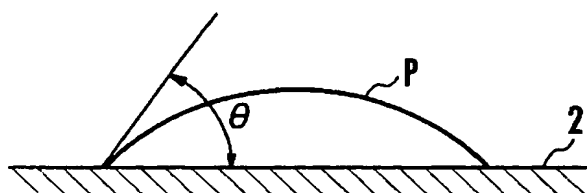
【書類名】 図面

【図 1】



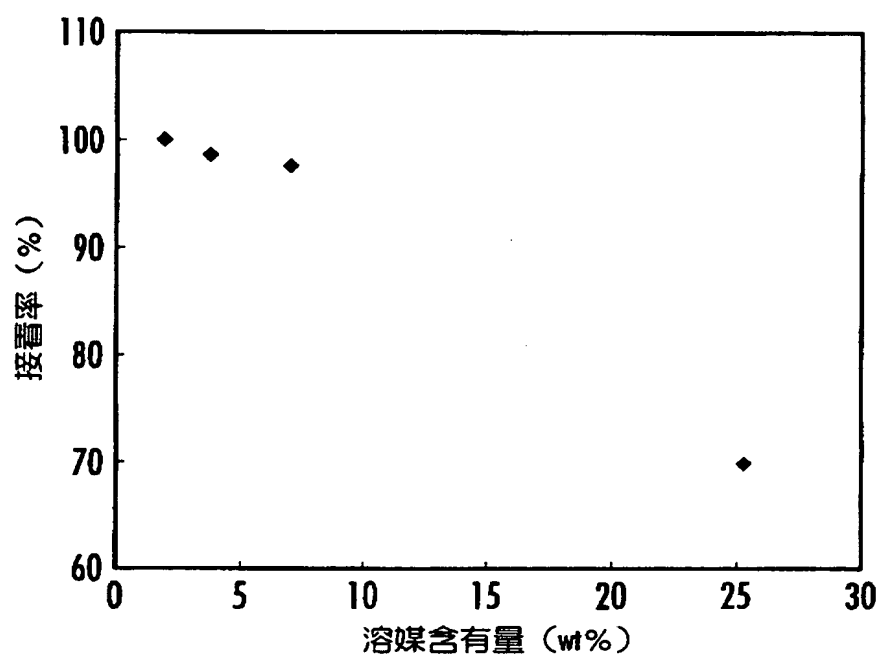
【図 2】

FIG. 2

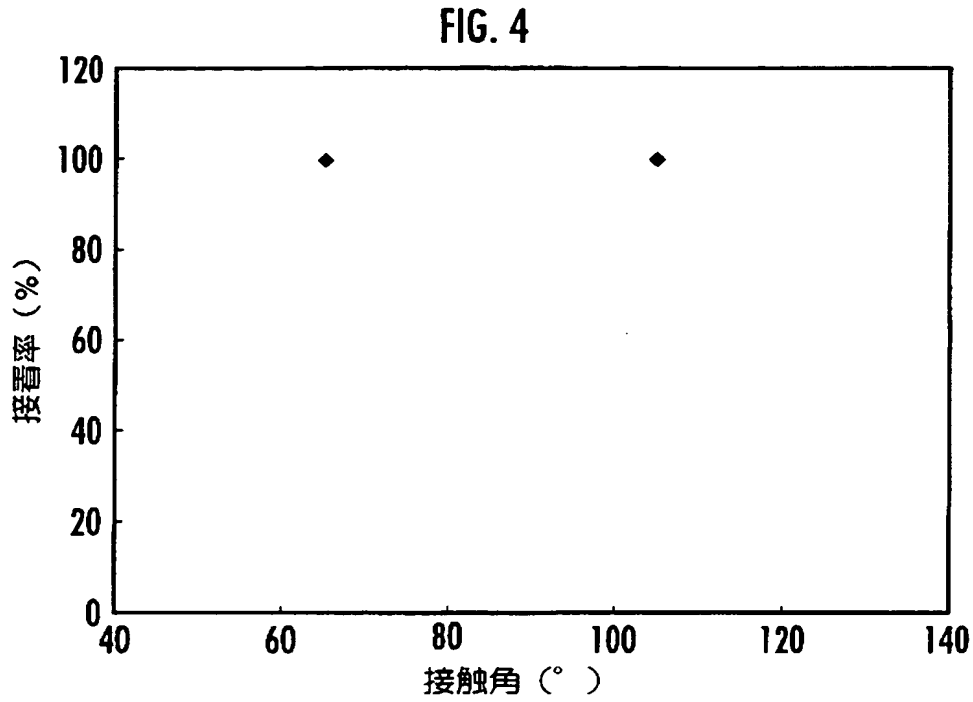


【図 3】

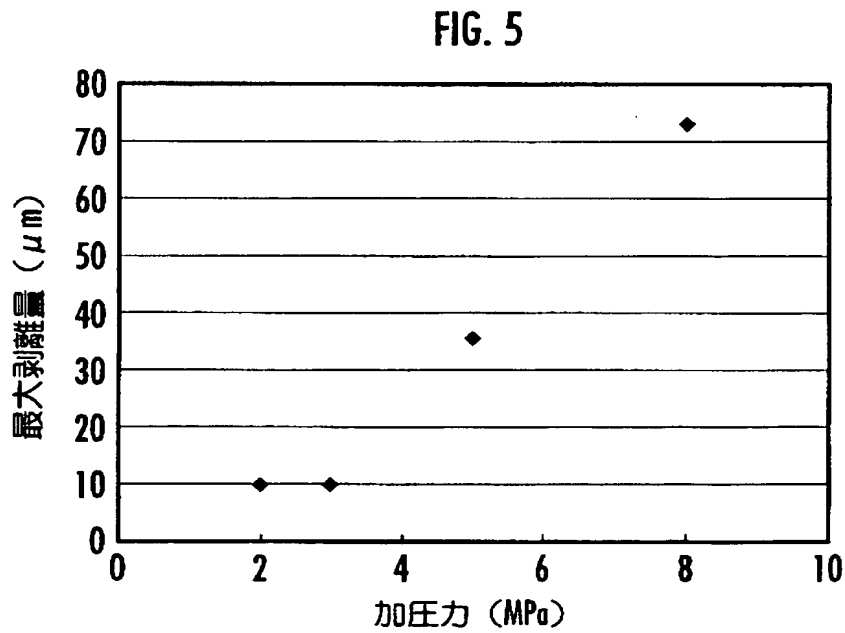
FIG. 3



【図 4】

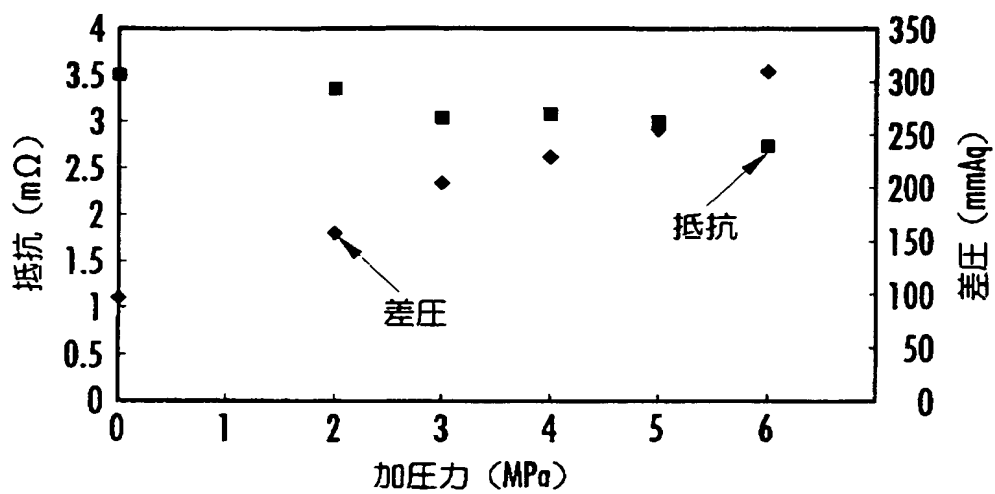


【図 5】



【図 6】

FIG. 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分なガス拡散性を備える電極触媒層を形成できる膜－電極構造体の製造方法、該構造体を備える固体高分子型燃料電池、該燃料電池を用いる電気機器、輸送用機器を提供する。

【解決手段】 スルホン化ポリアリーレン系ポリマー溶液から高分子電解質膜 1 を形成する。触媒粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物溶液と、孔部形成材料とからなる触媒ペーストを、接触角 $55 \sim 105^\circ$ のシート状支持体 2 上に塗布、乾燥し、多孔性電極触媒層 3 a, 3 b を形成する。高分子電解質膜 1 の両面に電極触媒層 3 a, 3 b を $1 \sim 5 \text{ MPa}$ の圧力で熱転写して接合する。電極触媒層 3 a, 3 b 上に拡散層 7, 7 を積層して、加熱下に $0.5 \sim 4 \text{ MPa}$ の圧力で加圧し、高分子電解質膜 1、電極触媒層 3 a, 3 b、拡散層 7, 7 を一体化する。電極触媒層 3 a, 3 b は、溶媒の含有量が全体の 20 重量%以下になるまで乾燥した後、高分子電解質膜 1 に熱転写する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-371048
受付番号	50301804203
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 11 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100077805
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木二丁目 1 番 1 号 新宿メイン ズタワー 16 階 創成国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100077665
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿メイン ズタワー 16 階 桐朋国際特許法律事務所
【氏名又は名称】	千葉 剛宏



特願 2,003-371048

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社